Ueber

Phenyltolylamin

und

Paraoxydiphenylamin.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde.

Der

hohen philosophischen Fakultät der kgl. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Albert Reichold

aus Sulzkirchen.

ERLANGEN

Druck von Aug. Vollrath's k. b. Hofbuchdruckerei.

1890.

Nachstehende Arbeit wurde im Laboratorium der Universität Erlangen ausgeführt.

Sei es mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. O. Fischer, für die vielfache freundliche Unterstützung, welche er mir bei der Ausführung dieser Arbeit zu Teil werden liess, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545817_0174

Beziehungen des Diphenylamins zum Azophenin und Phenyltolylamin.

Im Jahre 1864 fand A. W. Hofmann, dass der bei der Einwirkung von Anilin auf Rosanilin entstandene schöne blaue Farbstoff sich als ein triphenylirtes Rosanilin zu erkennen gab.

Er beobachtete ferner, dass bei der trockenen Destillation von Rosanilin Anilin, bei der des Aethylrosanilins Aethylanilin entstand und er fand in der That, dass das Anilinblau beim Erhitzen für sich einen ölartigen Körper lieferte, der mit Salzsäure zu weissen Krystallen erstarrte, und sich als phenylirtes Anilin oder Diphenylamin erkennen liess. (Annalen 132, 163.)

Eine weitere Synthese lieferte V. Merz und W. Weith, indem sie Anilin, Chlorzink und Phenol unter Druck auf 250—260° erhitzten. (Ber. 13, 1298.)

Otto Witt stellte zuerst das Diphenylnitrosamin dar (Ber. VIII, 885) und gelangte bei seinen Versuchen über die Einwirkung primärer Amine auf Diphenylnitrosamin unter anderem (Ber. X, 139) zu einem rubinrothen prächtigen, in Alkohol unlöslichen Körper, den er sich entstanden dachte aus zwei Molekülen Diphenylamin und zwei Molekülen Amidoazobenzol, indem er annahm,

dass das zweite Molekül Amidoazobenzol unter Reduktion in Anilin und Phenylendiamin übergeht. Er betrachtete den Körper als eine Triazoverbindung und gab ihm die Formel

$$C_{36}H_{29}N_5.$$

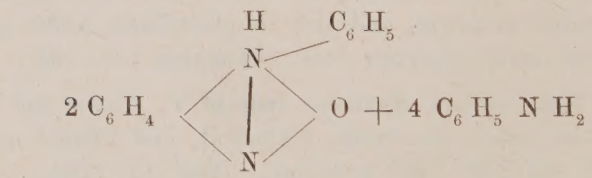
Schon vorher gelangte Kimmich (Ber. VIII, 1028) zu einer Verbindung, welche durch Einwirkung von Nitrosophenol und Nitrosodimethylanilin bei Gegenwart von Essigsäure entstand, die er Azophenin nannte. Er dachte sich den Bildungsprozess folgendermassen:

$$2\,C_6H_4\,O\,H\,NO + 4\,C_6H_5\,N\,H_2 =$$

$$C_{36}H_{29}N_5O + N\,H_3 + 3\,H_2O$$

Später fanden O. Fischer und E. Hepp eine neue Methode zur Bildung von Azophenin aus Nitrosodiphenylamin mit überschüssigem Anilin und etwas salzsaurem Anilin.

Sie erklärten die chemische Bildungsweise nach folgender Gleichung:



$$= C_{36}H_{29}N_5 + N\,H_3 + 2\,H_2O$$

$$+ C_6H_5\,N\,HC_6H_4\,(N\,H_2)$$

In neuester Zeit wurde jedoch von O. Fischer und E. Hepp erwiesen, dass das Azophenin als ein Ab-

kömmling des Chinons zu betrachten sei (Ber. XXI, 676), da einerseits Azophenin aus Dianilidochinon entsteht, andererseits durch Schwefelsäure in alkoholischer Lösung aus Azophenin Dianilidochinon abgespalten wird. Sie stellten demgemäss für das Azophenin folge Formel auf:

$$C_6H_2 \left\{ \begin{array}{l} N\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \\ NH\,C_6H_5 \\ N\,C_6H_5 \end{array} \right. =$$

$C_{30}H_{24}N_4$

Dianilidochinondianil.

Einiges über Phenyl-p-tolylamin.

Die Auffindung des Diphenylamins unter den Zersetzungsprodukten des Anilin-Blau's veranlasste A. W. Hofmann, das Verhalten analog gebildeter Körper zu untersuchen.

Er stellte zunächst ein Toluidin-Blau dar, indem er ein Rosanilinsalz mit der doppelten Menge Toluidin erhitzte, und gelangte zu einem Körper, welcher vollkommen den Eigenschaften des Anilin-Blaus entsprach.

Durch trockene Destillation dieses Körpers fand er in dem Destillationsprodukte eine sehr schön krystallisirende Base, die ähnliche Eigenschaften besitzt, wie das Diphenylamin, jedoch erst bei 85° schmilzt und in Alkohol schwerer löslich ist, als erstere.

Er nannte dieselbe Phenyltolylamin und gab ihr folgende Formel:

$$C_{13}H_{13}N = \left.\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_7H_7 \\ H \end{matrix}\right\rangle N.$$

Später fanden A. W. Hofmann, dass sich Diphenylamin und Phenyltolylamin auch bei der Zersetzung von Leukanilin und Melanilin bilden können.

K. Buch stellte das Phenyl-p-tolylamin aus Phenol und p-Toluidin, sowie aus p-Kresol und Anilin, durch Erhitzen mit Chlorzink dar. (Ber. XIV, 2345 und XVII, 2634.)

Gleiche Moleküle von Phenol und p-Toluidin werden mit einem Ueberschuss von Chlorzink in Röhren eingeschmolzen und dieselben etwa 20 Stunden auf 260° erhitzt. Nach dem Erkalten kocht man den Röhreninhalt mit verdünnter Salzsäure aus, und treibt das gebildete Phenyl-p-tolylamin mit überhitztem Wasserdampf, am besten bei einer halben Atmosphäre, unter sorgfältiger Kühlung über. Das anfangs flüssige Oel erstarrt allmälig in der Vorlage zu einer Krystallmasse, die nach mehrtägigem Stehen abfiltrirt wird. Um dieselbe von anhaftendem Oel zu trennen, übergiesst man sie mit Petroleumäther und presst sie zwischen Filtrirpapier sorgfältig ab. Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man das Phenyl-p-tolylamin in prächtigen weissen Nadeln.

Die Ausbeute betrug ungefähr fünf Prozent, da oben geschildeter Process nichts weniger als glatt verläuft.

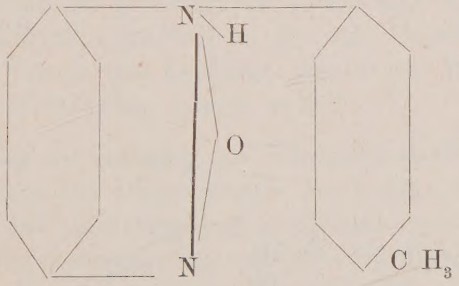
Auf Veranlassung des Herrn Professors Otto Fischer stellte ich eine grössere Menge Phenyl-p-tolylamin dar, um sein Verhalten auf verschiedene Reagentien zu prüfen.

Experimenteller Theil.

Phenyl-p-tolylnitrosamin.

40 Theile Phenyl-p-tolylamin werden in 200 Theilen Alkohol gelöst, mit 30 Theilen Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,13 versetzt, die Lösung dann sorgfältig gekühlt, und in kleinen Portionen 45 Theile Natriumnitrit (Lösung 2 : 3) hinzugegeben; auf Zusatz von wenig Wasser scheidet sich das Phenyl-p-tolylnitrosamin in hellgelben nadelförmigen Krystallen ab, welche zur Reindarstellung aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, in schönen Tafeln erhalten werden, die bei 45° ihren Schmelzpunkt haben.

p-Nitrosophenyltolylamin.

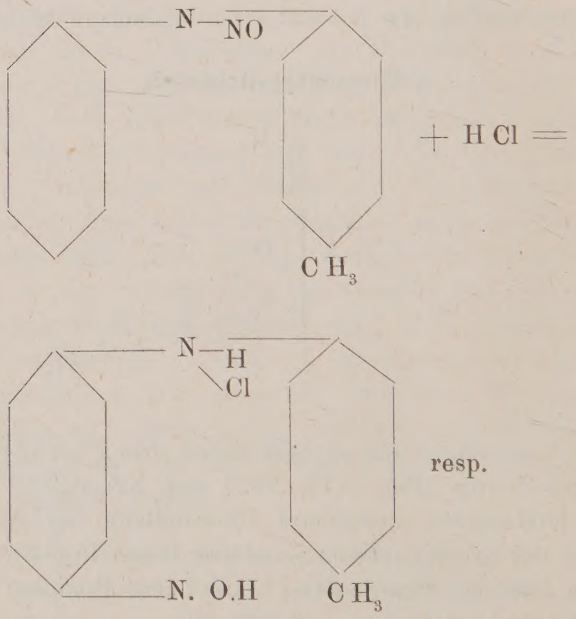


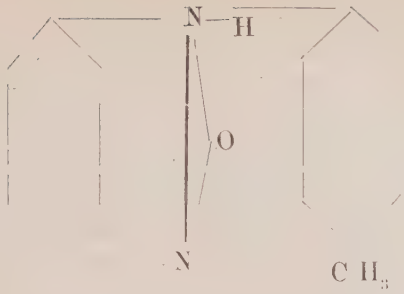
Vor einigen Jahren berichteten Otto Fischer und Eduard Hepp (Ber. XIX, 2901 und XX, 1237) über eine interessante molekulare Umwandlung der Nitrosamine der aromatischen secundären Basen in p-Nitrosobasen, welche Umwandlung unter dem Einflusse von alkoholischer Salzsäure vor sich geht.

Ein Theil Phenyl-p-tolylnitrosamin wird mit einem Theil absoluten Alkohol und einem Theil absoluten Aether aufgeschlemmt, und unter guter Kühlung 1 Theil alkoholische Salzsäure hinzugegeben. Nach einiger Zeit tritt Reaktion ein, was sich an dem Farbenumschlag erkennen lässt, und nach mehrstündigem Stehen scheidet sich das p-Nitrosophenyl-p-tolylamin, resp. dessen salzsaures Salz in rothen Krystallen ab. Dieselben werden abfiltrirt und mit Alkohol und Aether gewaschen.

Zur Darstellung der freien Base wird das salzsaure Salz am besten in Alkohol aufgeschlemmt und mit wenig alkoholischem Ammoniak versetzt; hierbei entsteht eine dunkelgelbe bis braune Lösung, aus der man die freie Base in prachtvollen blauen Prismen oder flachen Tafeln bekommt.

Der Process geht folgendermassen vor sich:





Die Base ist löslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol, sowie in Eisessig und concentrirter Schwefelsäure. In Eisessig und obengenannten Lösungsmitteln löst sie sich mit brauner, in conc. Schwefelsäure mit rother, beim Erwärmen violett werdender Farbe. Aus Benzol krystallisirt sie in schönen grünen Blättchen, die beim Zerreiben in ein gelbes Pulver übergehen. Sie ist fast unlöslich in Wasser und schwer löslich in Ligroïn. Die salzsauren und schwefelsauren Salze sind roth gefärbt, jedoch wenig beständig, ersteres erleidet schon durch Wasser bei gewöhnlicher Temperatur eine theilweise Zersetzung. Endlich ist die Base löslich in concentrirter Natron- und Kalilauge, woraus sie durch Einleiten von Kohlensäure wieder ausfällt.

Analog der Spaltung des Nitrosodimethylanilins in Nitrosophenol und Dimethylamin durch Alkalien, lässt sich auch das p-Nitrosophenyl-p-tolylamin spalten. Jedoch tritt die Zersetzung erst nach mehrstündigem Kochen ein, während sie beim Nitrosodimethylanilin schon nach wenigen Minuten vor sich geht.

p-Nitrosophenyl-p-tolylamin wurde mit Natronlauge (Lösung 1 : 10) 5 bis 6 Stunden am Rückflusskühler stark gekocht; hiebei setzte sich an dem kälteren Theil des Kühlrohrs ein weisser Körper ab, der nach dem Herausnehmen aus dem Rohre aus Alkohol umkrystallisirt

wurde, und den Schmelzpunkt 45° zeigte. Auch stimmten seine sonstigen Eigenschaften mit denen des Paratoluidins überein.

Der Kolbeninhalt wurde mit Wasser etwas verdünnt und durch die alkalische Lösung ein rascher Dampfstrom geleitet, um das noch vorhandene Paratoluidin wegzutreiben.

Die alkalische Mutterlauge wurde mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt, das Nitrosophenol mit Aether extrahirt und durch seinen Schmelz- resp. Zersetzungspunkt indentificirt.

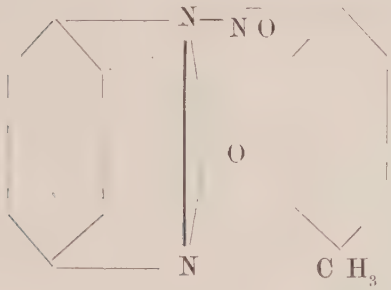
Das p-Nitrosophenyl-p-tolylamin schmilzt bei 163° und die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1938 gr. Substanz gaben 0,5192 gr. CO_2
und 0,1008 gr. H_2O.

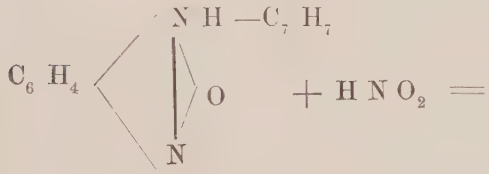
II. 0,1415 gr. Substanz gaben 17 ccm N
bei 16° und 736 mm Druck.

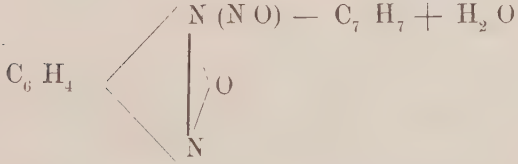
Berechnet für: $C_6H_4NO.NH.C_7H_7$ = $C_{13}H_{12}N_2O$:		Gefunden: I.	II.
C	73,58	73,44	—
H	5,66	5,80	—
N	13,20	—	13,55
O	7,56	—	—

p-Nitrosophenyl-p-tolyl-nitrosamin.



Diesen Körper erhält man, wenn man p-Nritrosophenyl-p-tolylamin in Alkohol löst, etwas Salzsäure hinzufügt, und unter sorgfältiger Kühlung und fortwährendem Umschütteln eine Lösung von Natriumnitrit einträgt.





11 Theile p-Nitrosophenyl-p-tolylamin werden in ungefähr 70 Theilen Alkohol gelöst, 8 Theile Salzsäure hinzugegeben und in kleinen Portionen 3,4 Theile Natriumnitrit, in dem 6fachen Gewicht Wasser gelöst, in die Lösung eingetragen.

Die Lösung färbt sich dunkelgrün, und beim Eingiessen derselben in Eiswasser fällt das Nitrosamin in gelbbraunen Flocken aus, die unter dem Mikroskope kleine verzweigte Nadeln erkennen lassen.

Mit kaltem abs. Alkohol übergossen nimmt die Substanz eine mehr krystallinische Struktur an und färbt sich hellgrün; aus Aether umkrystallisirt bildet sie grüne Nädelchen.

Das Nitrosamin schmilzt unter gleichzeitiger Zersetzung bei 110°.

Mit Phenol und Schwefelsäure liefert dasselbe die Liebermann'sche Reaktion, indem es sich wunderschön roth färbt; auf Zusatz von Alkali wird die Lösung nicht wie man erwarten sollte, blau, sondern grün.

Der Körper ist löslich in Alkohol und Aether, aber wenig löslich in Wasser.

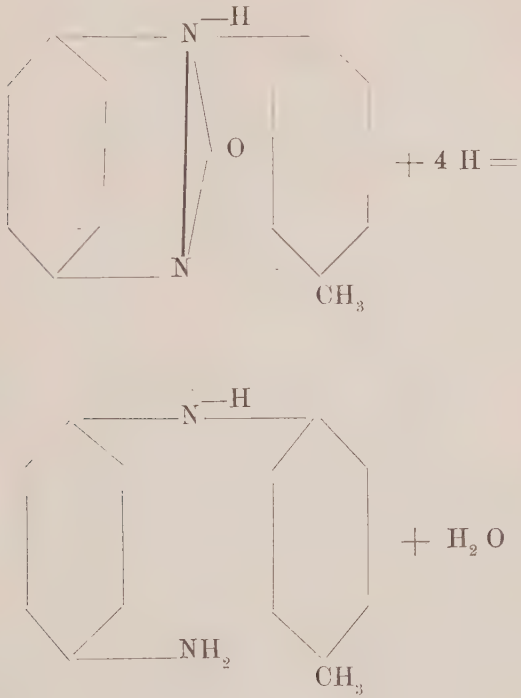
Die Stickstoffanalyse ergab folgende Zahlen:

0,0828 gr. Substanz gaben 13,3 ccm N bei 22° und 740 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:
$C_6 H_4 NO. N. NO. C_7 H_7$		
$= C_{13} H_{11} N_3 O_2$:		
N	17,43	17,70.

p-Amidophenyl-p-tolylamin.

Dieser Körper entsteht durch Reduktion aus dem p-Nitrosophenyl-p-tolylamin.



p-Nitrosophenyl-p-tolylamin lässt sich sowohl mit Zinn und Salzsäure als auch mit metallischem Natrium und endlich mit Schwefelammonium reduziren.

Die Reduktion mit Zinn und Salzsäure dürfte in diesem Falle nicht sehr praktisch sein.

Bequemer ist die Reduktion mit metallischem Natrium. Trägt man in eine alkoholische Lösung von p-Nitrosophenyl-p-tolylamin nach und nach kleine Stück-

chen von metallischem Natrium ein, so wird die dunkelgefärbte Lösung allmälig heller und zuletzt beinahe farblos. Setzt man nun tropfenweise solange Wasser hinzu, bis die Lösung anfängt sich zu trüben, so fällt die Amidobase nach längerem Stehen in gelben Nadeln aus. Am schönsten erhält man jedoch die Amidobase durch Reduktion mit Schwefelammonium.

Das p-Nitrosophenyl-p-tolyl-amin wird in Alkohol gelöst und zu gleicher Zeit ein kräftiger Strom von trocknem Ammoniak und trocknem Schwefelwasserstoff eingeleitet.

Nach einiger Zeit ist die dunkelbraune Lösung nur noch hellgelb gefärbt und auf vorsichtigen Zusatz von Wasser erhält man die Amidobase in weissen Krystallen, die sich jedoch sehr bald unter der Einwirkung von Luft und Licht röthlich bis bläulich färben.

Um die Base von etwa anhaftendem Schwefel zu reinigen, löst man sie in warmer verdünnter Schwefelsäure, kocht sie mit viel Wasser aus und filtrirt. Beim Erkalten scheidet sich das schwefelsaure Salz in schönen weissen Nadeln ab, die jedoch ebenfalls dem oxydirenden Einfluss von Luft und Licht unterworfen sind.

Zur Gewinnung der Base schlemmt man das schwefelsaure Salz mit Wasser auf, überschichtet mit Aether und gibt unter gutem Umschütteln solange Ammoniak zu, bis sich alles in Aether klar gelöst hat.

Die Base krystallisirt beim Verdunsten des Aethers in schönen weissen Blättchen, die bei 118° ihren Schmelzpunkt haben; sie ist ausserdem löslich in Alkohol, Benzol und Ligroïn.

Die Analyse gab folgende Werthe:

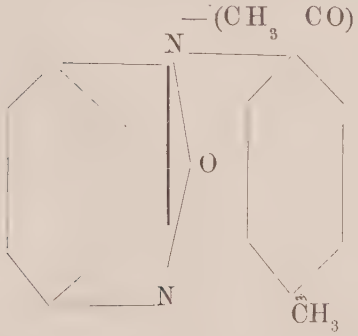
I. 0,2074 gr. Substanz gaben 0,5991 gr. CO_2

und 0,1389 gr. H_2O.

II. 0,1750 gr. Substanz gaben 22,3 ccm N bei 20° und 740 mm Druck.

Berechnet für: $C_6H_4NH_2NH.C_7H_7$ = $C_{13}H_{14}N_2$:		Gefunden: I.	II.
C	78,78	78,77	—
H	7,07	7,44	—
N	14,14	—	14,18.

p-Nitrosophenyl-p-tolylacetylamin.



Bringt man die Nitrosobase mit Essigsäureanhydrid zusammen, so löst sie sich in demselben unter lebhafter Einwirkung auf; zuletzt erwärmt man sie noch einige Zeit auf dem Wasserbade, bis die Einwirkung vollständig vollendet ist. Giesst man nun die ganze Masse in Wasser, so bekommt man ein dunkelgefärbtes schweres Oel, das bald zu einem rothen festen Körper erstarrt.

Am besten extrahirt man den Körper mit Aether oder Ligroïn und versetzt die rothgefärbte Lösung zur Entfernung von anhaftender Essigsäure mit etwas Sodalösung. Es scheiden sich nach dem Verdunsten des Aethers oder Ligroïns sehr schöne rothe Krystalle aus,

die bei 103° ohne Zersetzung schmelzen. Die Acetylverbindung ist löslich in Alkohol, Aether und Benzol, sowie in Ligroïn.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1735 gr. Substanz gaben 0,4442 gr. CO_2
und 0,0907 gr. H_2O.

II. 0,1537 gr. Substanz gaben 15,2 ccm N
bei 17° und 743 mm Druck.

Berechnet für: $C_6H_4N(C_2H_3O)NOC_6H_4CH_3$ = $C_{15}H_{14}N_2O_2$		Gefunden: I	II.
C	69,76	69,83	—
H	5,42	5,81	—
N	10,85	—	11,21
O	13,96	—	—

p-Amidophenyl-p-tolylamin und Benzaldehyd.

Gleiche Moleküle p-Amido-phenyl-p-tolylamin und Benzaldehyd werden in einem Kölbchen innig gemengt und dann auf dem Wasserbade erwärmt. Schon bei gelinder Wärme tritt Reaktion ein, die dadurch zu erkennen ist, dass sich Wasser abspaltet, welches den oberen Theil des Kölbchens beschlägt, und sich das Ganze von selbst erwärmt.

Ist die Reaktion beendet, so erwärmt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann Alkohol hinzu, bis sich alles gelöst hat.

Beim Abkühlen scheidet sich das Benzyliden-p-amidophenyl-p-tolylamin in sehr schönen gelben Blättchen ab, die sich an der Luft sehr rasch grün färben.

Aus verdünntem Alkohol krystallisirt die Substanz in gelben bis grünen Nadeln; sie ist ausserdem löslich in Aether und Benzol und schmilzt bei 139°.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

I. 0,1148 gr. Substanz gaben 0,3520 gr. CO_2 und 0,0718 gr. H_2O.

II. 0,1540 gr. Substanz gaben 13,5 ccm N bei 13° und 742 mm Druck.

Berechnet für:		Gefunden:	
$C_6H_4NHN(C_7H_7)(CHC_6H)$			
$= C_{20}H_{18}N_2$		I.	II.
C	83,91	83,62	—
H	6,29	6,97	—
N	9,79	—	10,11.

p-Amidophenyl-p-tolylamin und Salicydaldehyd.

Gleiche Mengen von p-Amidophenyl-p-tolylamin und Salicylaldehyd werden in einem Kölbchen gut durcheinander gerührt; nach einigen Minuten erwärmt sich das Gemenge von selbst und der innere Theil der Wände beschlägt sich mit Wasserdampf.

Um die Reaktion vollständig zu Ende zu führen, erhitzt man noch einige Zeit auf dem Wasserbade und setzt dann Alkohol hinzu, bis sich alles gelöst hat. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich sehr schöne rothgelbe Krystalle ab, die löslich sind in Aether und Benzol und nach nochmaligen Umkrystallisiren bei 142° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1780 gr. Substanz gaben 0,5271 gr. CO_2

II. 0,1649 gr. Substanz gaben 13,5 ccm N bei 14° und 749 mm Druck.

Berechnet für: Gefunden:

$C_6H_4NHNCH_7$
$\|$
$CH.OH.C_6H_4$

$= C_{20}H_{18}N_2O$

		I.	II.
C	79,47	80,35	—
H	5,96	6,43	—
N	9,27	—	9,49
O	5,29	—	—

p-Amidophenyl-p-tolylamin und p-Nitrobenzaldehyd.

Gleiche Moleküle der Amidobase und p-Nitrobenzaldehyd werden in absolutem Alkohol gelöst und circa eine Stunde am Rückflusskühler erwärmt.

Beim Abkühlen scheidet sich das Condensationsprodukt in herrlichen rothen goldschillernden Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisiren bei 130° schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,1274 gr. Substanz gaben 0,3375 gr. CO_2 und 0,0612 gr. H_2O.

II. 0,1389 gr. Substanz gaben 16 ccm N bei 16° und 739 mm Druck.

Berechnet für: Gefunden:

$C_6H_4NH.N.C_7H_7$
$\|$
$CH.NO_2.C_6H_4$

$= C_{20}H_{17}N_3O_2$:

		I.	II.
C	72,50	72,25	
H	5,13	5,33	—
N	12,68	—	13,05
O	9,96	—	—

p-Nitrosophenyl-p-tolylamin und Phenylhydrazin.

p-Nitrosophenyl-p-tolylamin wurde in wenig Alkohol gelöst, mit Salzsäure angesäuert, und mit einem Ueberschuss einer wässerigen Lösung von salzsaurem Phenylhydrazin versetzt.

Nach einiger Zeit nimmt die dunkelrothe Lösung eine gelbe Farbe an und scheidet gelbgefärbte Krystalle ab. Durch Zusatz von etwas Wasser wird die Abscheidung beschleunigt. Aus verdünntem, auf 50° erwärmten Alkohol bekommt man den Körper in schönen gelben Blättchen, die bei 125° unter Zersetzung schmelzen.

Beim raschen Erhitzen des Körpers verpufft er. Beim Kochen mit alkoholischer Salzsäure spaltet er sich in p-Nitrosophenyl-p-tolylamin, Benzol und Stickstoff.

Alle Eigenschaften dieses Körpers weisen darauf hin, dass er ein Analogon zu dem von Otto Fischer dargestellten Benzoldiazonitrosodiphenylamin ist, und man könnte den Körper wohl als Benzoldiazonitrosophenyl-p-tolylamin bezeichnen. (Ber. XXI, 2609).

Der Process verläuft dann folgendermassen:

$3\,C_{13}H_{12}NO + 2\,C_6H_8N_2 =$

$2\,C_{19}H_{18}N_4O + C_{13}H_{14}N_3 + H_2O.$

Um bei der Analyse annehmbare Resultate zu erhalten, musste der Körper in Folge seiner explosiven Eigenschaften auf eine möglichst lange Kupferoxydschicht sorgfältig vertheilt werden.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

I. 0,1695 gr. Substanz gaben 0,4464 gr. CO_2

II. 0,194 gr. Substanz gaben 31.5 ccm N bei 18° und 730 mm Druck.

Berechnet für: $C_6H_4NO.NH.C_7H_7.N.NH.C_6H_5$ = $C_{19}H_{18}N_4O$:		Gefunden: I.	II.
C	71,70	71,82	—
H	5,66	5,77	—
N	17,61	—	17,91
O	5,03	—	—

Azopheninbildung aus p-Nitrosophenyl-p-tolylamin.

1 Theil Base wurde mit 4 Theilen Anilin und 1 Theil salzsaurem Anilin einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt; hierbei wird die Farbe der Lösung zuerst tiefroth und geht nachher in blau über.

Hierauf wird die Krystallmasse mit verdünntem warmen Alkohol gewaschen, bis derselbe farblos durchläuft.

Aus Xylol umkrystallisirt erhält man dasselbe in schönen rothglänzenden Blättchen, die bei 230° ihren Schmelzpunkt haben.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2070 gr. Substanz gaben 0,6203 gr, CO_2

II. 0, 419 gr. Substanz gaben 15 ccm N bei 734 mm Druck und 21°.

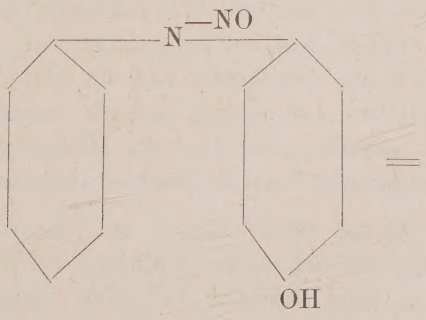
Berechnet für:		Gefunden:	
$C_{31}H_{26}N_4$:		I.	II.
C	81,94	81,73	—
H	5,73	6,34	—
N	12,33	—	12,38.

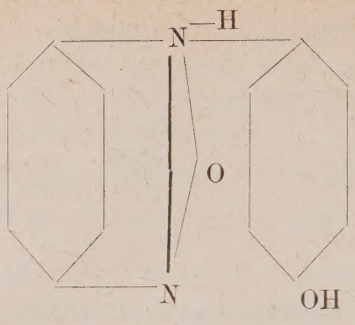
Ueber Paraoxydiphenylaminderivate.

Das Paraoxydiphenylamin wurde zuerst von A. Calm dargestellt, indem er Hydrochinon und Anilin mit Chlorcalcium im geschlossenen Rohr acht Stunden auf 260 bis 270° erhitzte. (Ber. d. d. chem Ges. XVI, 2799.)

Durch Destillation mit überhitztem Wasserdampf, Lösen in Salzsäure und Ausfällen mit Natriumcarbonat und essigsaurem Natron erhielt er die Base in prächtigen Krystallen, die bei 70° schmelzen. Ebenso stellten Max Philip und Calm durch Behandeln dieser Base mit Salzsäure und Natriumnitrit das p-Oxydiphenylnitrosamin dar, welches schwach gelb gefärbte Nädelchen bildet, in Benzol, Alkohol und Aether löslich ist, und bei 95° unter theilweiser Zersetzung schmilzt. (Ber. XVII. 2431.)

Umlagerung in p-Nitroso-p-Oxydiphenylamin.





Zur Umwandlung in das p-Nitrosoprodukt löst man 1 Theil p-Oxydiphenylnitrosamin in 2 Theilen abs. Alkohol und 7 Theilen abs. Aether, kühlt gut ab und versetzt die Lösung mit 1 Gewichtstheil alkoholischer Salzsäure, welche mit dem dreifachen Volumen abs. Aethers verdünnt wurde.

Trotz der sorgfältigsten Abkühlung zersetzte sich bei dieser Operation ein Theil des Nitrosamins, indem die rothe Lösung schwarz gefärbt wurde und sich harzige Substanzen bildeten.

Nur ein kleiner Theil des salzsauren p-Nitroso-p-Oxydiphenylamins scheidet sich in bräunlich gefärbten Krystallen ab, welche abfiltrirt, mit abs. Alkohol und Aether solange gewaschen werden, bis derselbe klar durchläuft. Zur Abscheidung der freien Base schlemmt man das salzsaure Salz mit etwas Alkohol auf und versetzt mit einigen Tropfen Ammoniak; ist die Lösung nicht zu verdünnt so scheidet sich die Base in schönen grünen Blättchen aus, denen jedoch immmer harzige Substanzen anhaften, so dass die Reindarstellung der Base ein oftmaliges Umkrystallisiren nothwendig macht.

Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schwerer löslich in Aether und Benzol, unlöslich in Wasser. Sie zersetzt sich beim Erhitzen auf 160°, ohne vorher zu

schmelzen, unter Zurücklassung einer schwarzen kohlenstoffreichen Masse. Leider war aus Mangel an Substanz eine vollständige Analyse des Körpers nicht möglich.

0,1090 gr. der Base lieferten 12,3 ccm feuchten Stickstoff bei 12° und 748 mm. Druck.

Gefunden:	Berechnet für C_{12} H_{10} N_2 O_2:
N 13,12	13,08 %.